تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل Plane of analysis:

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- **جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .**
3- **جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .**
4- **جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .**
5- **جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .**
6- **جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية**

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي Normal deviation .

تقدير المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احيانا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة H_2O_2 30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO_2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب Chemical / COD Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^{3}من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	0,94
4	0,74
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
& ما لا نهاية	0,00

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^{o} وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف الهضم الرطب

1 – طريقة بسيطة ورخيصة طريقة صعبة ومكلفة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير لا توجد هذه الاخطاء

4 – الوقت 2 – 4 ساعة الوقت نصف الى ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية حرارة اقل

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية اولية . **Standardized**

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية **Classification of volumetric Analysis**

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز .H4Y .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : **Steps of gravimetric analysis**

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1- حجم المحلول خلال عملية الترسيب
2- مدى تركيز المادة المختبرة
3- تركيز ووجود المكونات الاخرى
4- درجة الحرارة
5- P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
6- الترسيب من محاليل مخففة
7- اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
8- يتم الترسيب من محاليل حارة
9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : **Homo geneous precipitate :**

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها . كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .
المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1- الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .
2- حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .
3- تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين . العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى PH 1 في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1- لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.
2- يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من $CaCO_3$ على القطب .

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

$C\ mol_c\ kg^{-1}$ soil) وهي مساوية للوحدات القديمة ملي مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16   4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40   5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .

2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .

3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .

4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .

5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ اذ ان :

E1 = الطاقة المكتسبة

E2 = الطاقة المفقودة

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{ -----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .

وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1- غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية

2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .

3- او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \text{----}\rightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) .

هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

1955 and Reeve و 1975 Presley وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

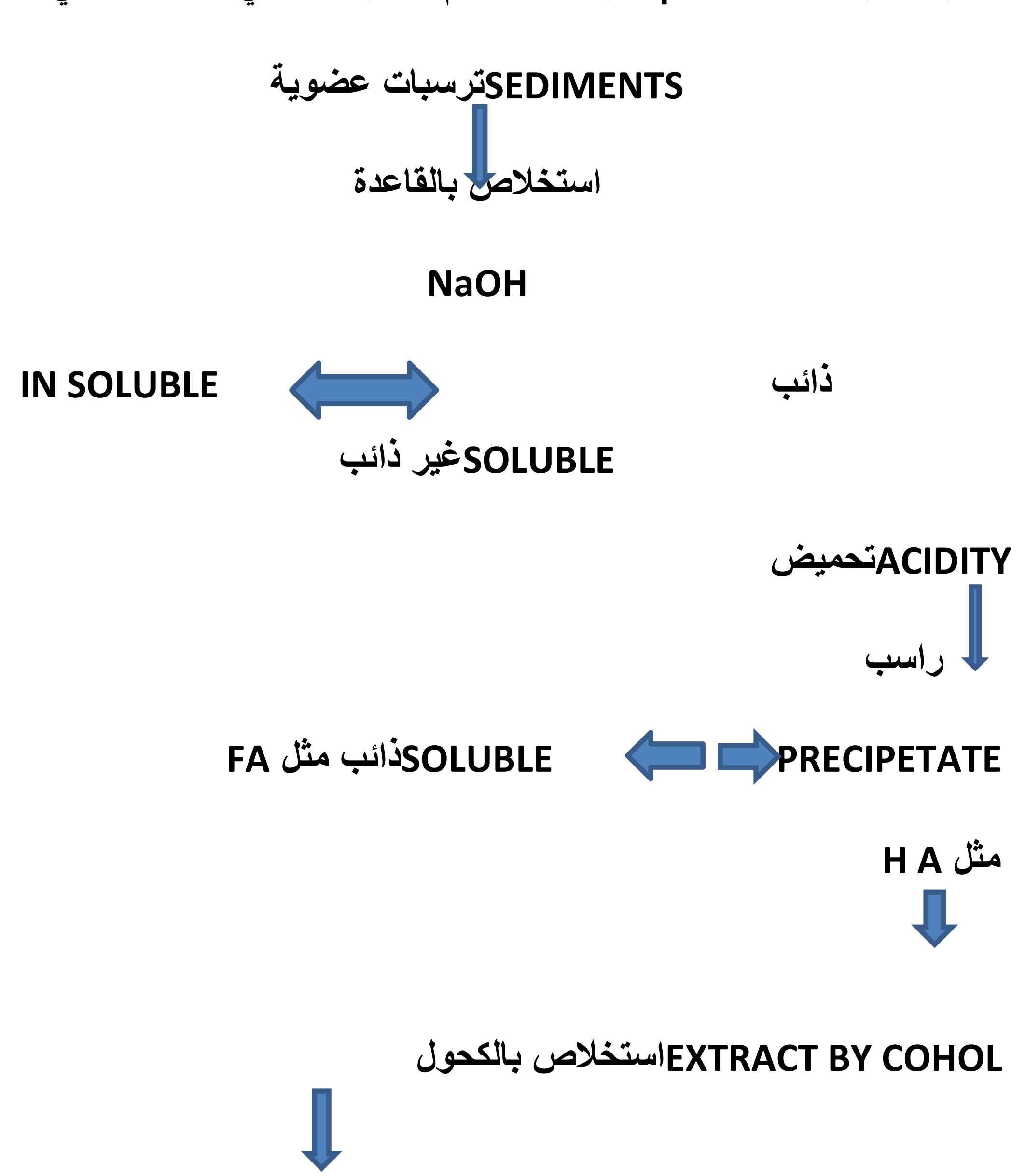
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

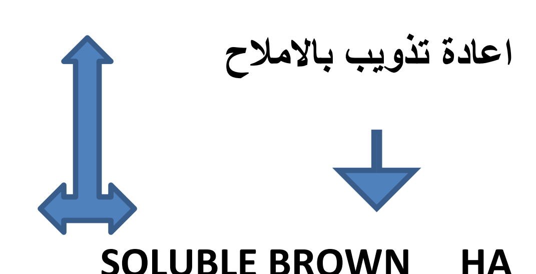
تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :



اعادة تذويب بالاملاح



ذائب HYMATO



PRECIPETATE GRAY SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .
2- Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .
3- Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .
4- Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .
5- Electron microscopy , electron diffraction analysis
6- Viscosity measurements .
7- Surface tension measurement .
8- Molecular weight measurement .
9- Electro matric titration .
10- X-RAY analysis .

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل 4- كاربون اكثر

5- نيتروجين اقل 5- نيتروجين اكثر

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر 6- اقل

7- كبريت اكثر 7- اقل

8- هيدروجين اكثر 8 – اقل

9- E4/E6 اعلى 9- اقل

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام 0.1 HCl ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^{0} .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .

3- جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .

4- جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .

5- جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .

6- جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي Normal deviation .

تقدير المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احياننا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة H_2O_2 30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب Chemical / COD Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^{3}من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	**قيمة Q الجدولية**
3	**0,94**
4	**0,74**
5	**0,64**
6	**0,56**
7	**0,51**
8	**0,47**
9	**0,44**
10	**0,41**
& ما لا نهاية	**0,00**

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^{o} وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف الهضم الرطب

1 – طريقة بسيطة ورخيصة **طريقة صعبة ومكلفة**

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) **وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)**

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير **لا توجد هذه الاخطاء**

4 – الوقت 2 – 4 ساعة **الوقت نصف الى ساعة**

5 – يتطلب حرارة عالية **حرارة اقل**

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير **لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص**

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية اولية . Standardized

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز .H4Y .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : **Steps of gravimetric analysis**

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1-حجم المحلول خلال عملية الترسيب
2-مدى تركيز المادة المختبرة
3-تركيز ووجود المكونات الاخرى
4-درجة الحرارة
5-P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
6-الترسيب من محاليل مخففة
7-اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
8-يتم الترسيب من محاليل حارة
9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : **Homo geneous precipitate :**

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها .

كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \text{ ----}\rightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \text{ --------}\rightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1-الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2-حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3-تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين .
العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2
2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .
3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .
4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى PH 1 في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1. **لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.**
2. **يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من $CaCO_3$ على القطب .**

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

$C\ mol_c\ kg^{-1}$ soil) وهي مساوية للوحدات القديمة ملي مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16 4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40 5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .

2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .

3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .

4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .

5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ اذ ان :

$E1$ = الطاقة المكتسبة

$E2$ = الطاقة المفقودة

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .
وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1-غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية
2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .
3-او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \dashrightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

وباحثين اخر . Reeve and 1955 و Presley 1975

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

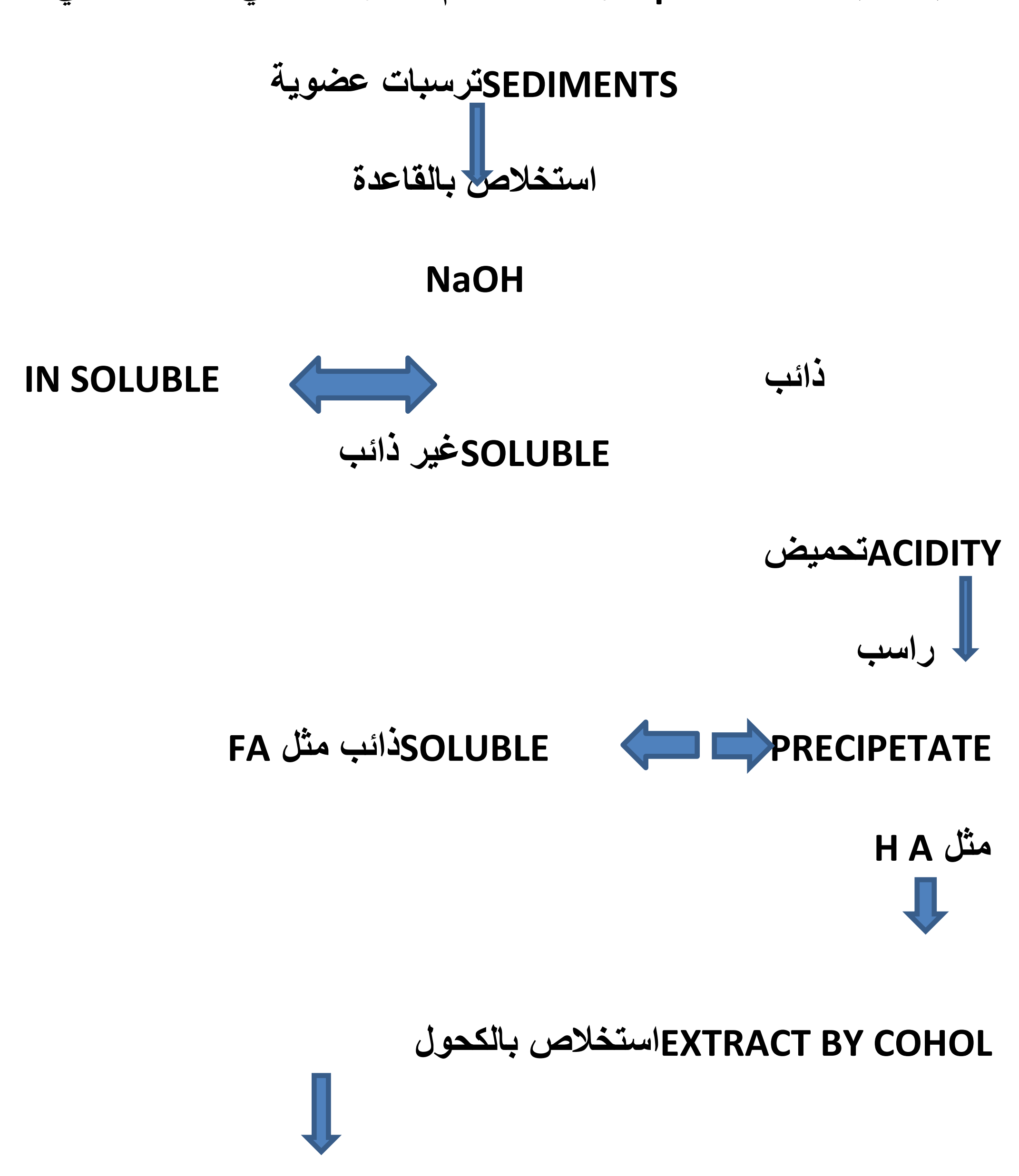
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

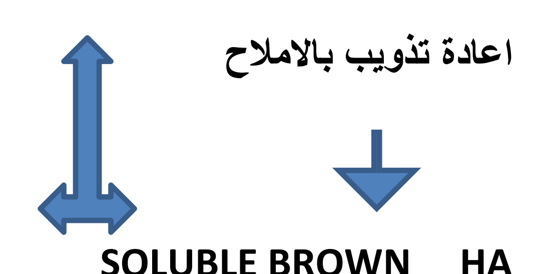
تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :



اعادة تذويب بالاملاح



ذائب HYMATO



PRECIPETATE GRAY

SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- **Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .**
2- **Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .**
3- **Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .**
4- **Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .**
5- **Electron microscopy , electron diffraction analysis**
6- **Viscosity measurements .**
7- **Surface tension measurement .**
8- **Molecular weight measurement .**
9- **Electro matric titration .**
10- **X-RAY analysis .**

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل 4- كاربون اكثر

5- نيتروجين اقل 5- نيتروجين اكثر

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر 7- اقل

8- هيدروجين اكثر 8 – اقل

9- E4/E6 اعلى 9- اقل

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام HCl 0.1 ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^0 .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل وتقسم طرق التحليل الى : .

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- **جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .**
3- **جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .**
4- **جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .**
5- **جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .**
6- **جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية**

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي . Normal deviation

تقدير المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احياننا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة H_2O_2 30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO_2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \rightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب COD / Chemical Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^{3}من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	0,94
4	0,74
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
& ما لا نهاية	0,00

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^{o} وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف **الهضم الرطب**

1 – طريقة بسيطة ورخيصة طريقة صعبة ومكلفة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير لا توجد هذه الاخطاء

4 – الوقت 2 – 4 ساعة الوقت نصف الى ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية حرارة اقل

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية اولية . Standardized

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز H4Y. .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : Steps of gravimetric analysis

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1-حجم المحلول خلال عملية الترسيب

2-مدى تركيز المادة المختبرة

3-تركيز ووجود المكونات الاخرى

4-درجة الحرارة

5-P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب

6-الترسيب من محاليل مخففة

7-اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد

8-يتم الترسيب من محاليل حارة

9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : Homo geneous precipitate :

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها . كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \dashrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \dashrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1-الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2-حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3-تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين .
العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى 1 PH في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1- لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.
2- يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من $CaCO_3$ على القطب .

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

(C mol $_c$ kg^{-1} soil) وهي مساوية للوحدات القديمة ملي مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16 4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40 5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1. **مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .**
2. **جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .**
3. **حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .**
4. **كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .**
5. **كاشف للاشارة .**

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ اذ ان :

$E1$ = الطاقة المكتسبة

$E2$ = الطاقة المفقودة

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .

وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1-غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية

2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .

3-او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \text{----}\rightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

1955 and Reeve و 1975 Presley وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

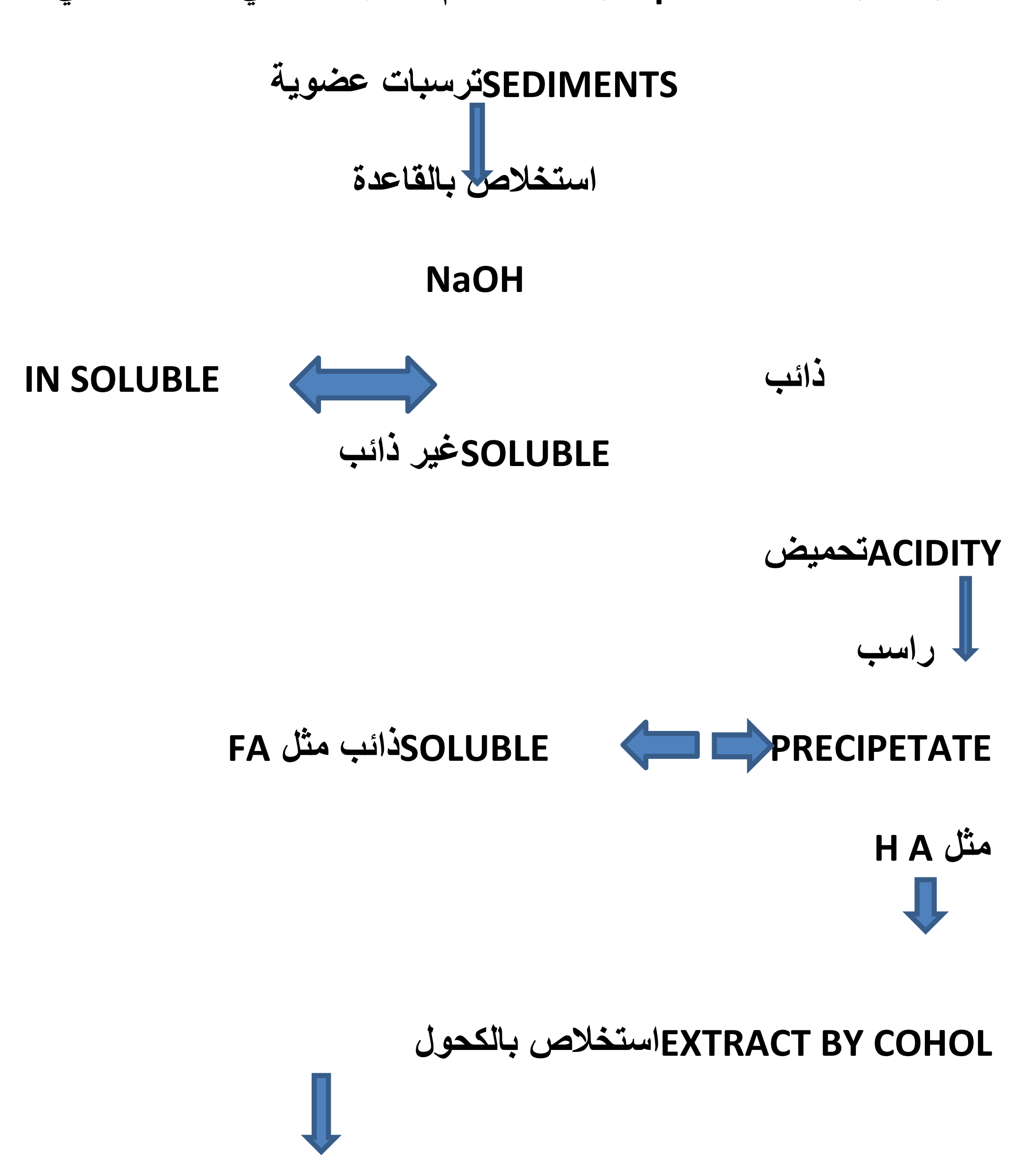
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

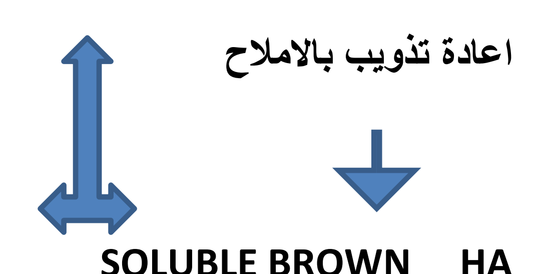
يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :







PRECIPETATE GRAY SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .
2- Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .
3- Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .
4- Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .
5- Electron microscopy , electron diffraction analysis
6- Viscosity measurements .
7- Surface tension measurement .
8- Molecular weight measurement .
9- Electro matric titration .
10- X-RAY analysis .

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل 4- كاربون اكثر

5- نيتروجين اقل 5- نيتروجين اكثر

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر 7- اقل

8- هيدروجين اكثر 8 – اقل

9- E4/E6 اعلى 9- اقل

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام HCl 0.1 ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^{0} .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .

3- جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .

4- جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .

5- جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .

6- جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي . Normal deviation

تقدير المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احيانا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة H_2O_2 30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO_2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب Chemical / COD Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^{3}من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	0,94
4	0,74
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
& ما لا نهاية	0,00

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^{o} وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف الهضم الرطب

1 – طريقة بسيطة ورخيصة طريقة صعبة ومكلفة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير لا توجد هذه الاخطاء

4 – الوقت 2 – 4 ساعة الوقت نصف الى ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية حرارة اقل

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية اولية . Standardized

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز .H4Y .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : Steps of gravimetric analysis

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1-حجم المحلول خلال عملية الترسيب
2-مدى تركيز المادة المختبرة
3-تركيز ووجود المكونات الاخرى
4-درجة الحرارة
5-P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
6-الترسيب من محاليل مخففة
7-اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
8-يتم الترسيب من محاليل حارة
9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : Homo geneous precipitate :

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها .

كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \dashrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \dashrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1-الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2-حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3-تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة **CO PRECIPITATE** .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين .

العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى PH 1 في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1. **لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.**
2. **يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من $CaCO_3$ على القطب .**

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

وهي مساوية للوحدات القديمة ملي ($C\ mol_c\ kg^{-1}$ soil مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16   4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40   5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .
2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .
3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .
4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .
5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ اذ ان :

$E1$ = الطاقة المكتسبة

$E2$ = الطاقة المفقودة

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .

وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1- غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية

2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .

3-او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \text{----}\rightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

1955 and Reeve و 1975 Presley وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

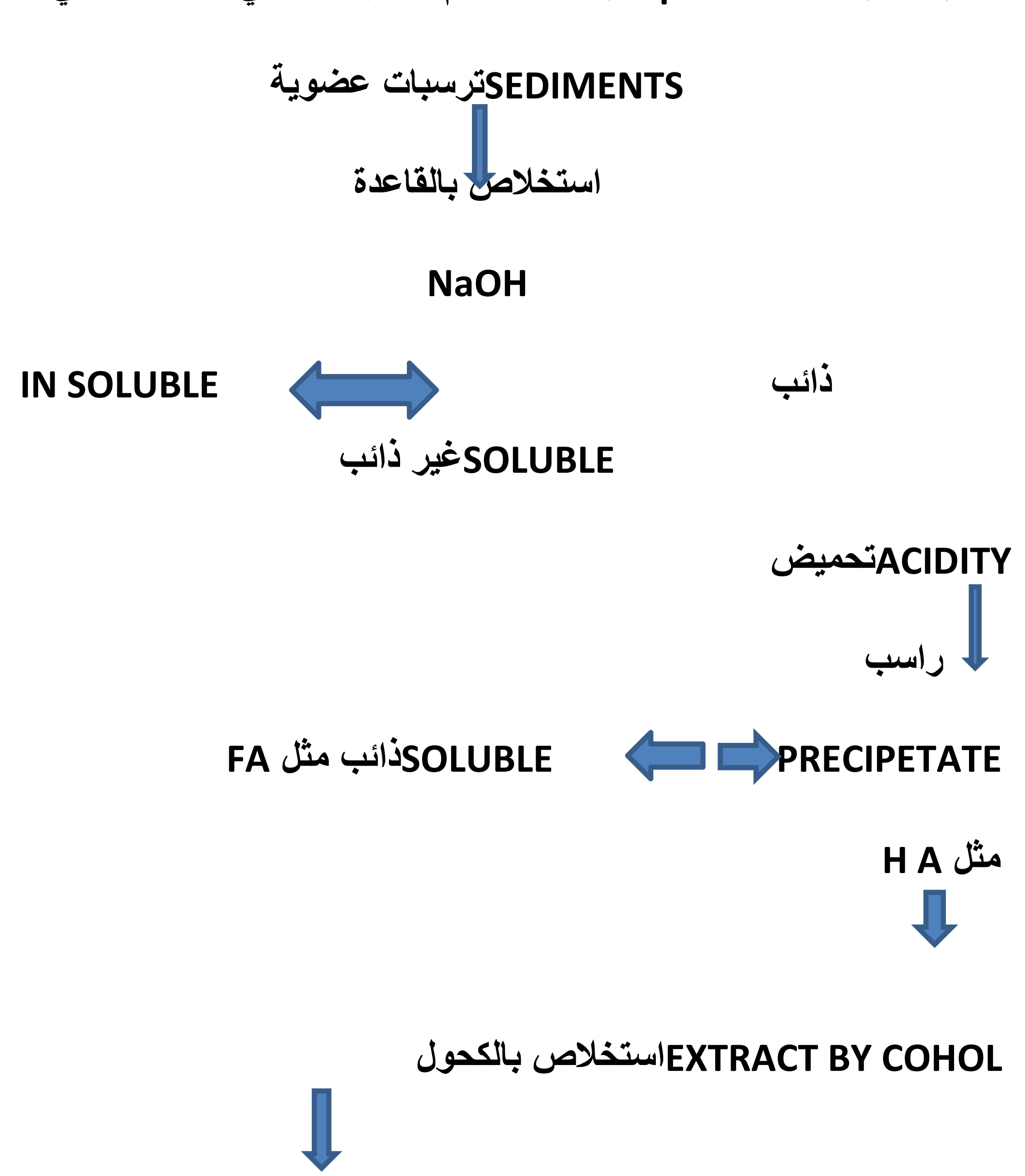
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

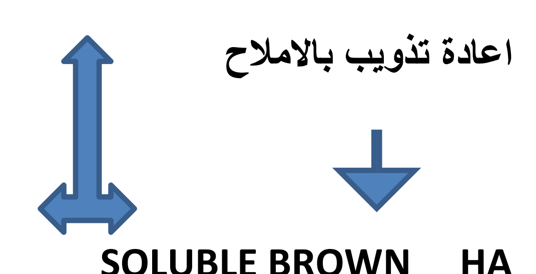
تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :



اعادة تذويب بالاملاح



ذائب HYMATO



PRECIPETATE GRAY SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .
2- Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .
3- Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .
4- Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .
5- Electron microscopy , electron diffraction analysis
6- Viscosity measurements .
7- Surface tension measurement .
8- Molecular weight measurement .
9- Electro matric titration .
10- X-RAY analysis .

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل 4- كاربون اكثر

5- نيتروجين اقل 5- نيتروجين اكثر

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر 7- اقل

8- هيدروجين اكثر 8 – اقل

9- E4/E6 اعلى 9- اقل

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام HCl 0.1 ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^0 .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- **جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .**
3- **جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .**
4- **جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .**
5- **جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .**
6- **جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية**

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة **Blank** بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : **Indeterminate errors** غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي **Normal deviation** .

تقدير المادة العضوية في التربة : **Organic matter determination in soil :**

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احيانا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة H_2O_2 30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO_2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : **Plant sampling**

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب Chemical / COD Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^{3}من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	0,94
4	0,74
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
& ما لا نهاية	0,00

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^{o} وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف	الهضم الرطب

1 – طريقة بسيطة ورخيصة طريقة صعبة ومكلفة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير لا توجد هذه الاخطاء

4 – الوقت 2 – 4 ساعة الوقت نصف الى ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية حرارة اقل

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية اولية . Standardized

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز .H4Y .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : **Steps of gravimetric analysis**

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1-حجم المحلول خلال عملية الترسيب
2-مدى تركيز المادة المختبرة
3-تركيز ووجود المكونات الاخرى
4-درجة الحرارة
5-P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
6-الترسيب من محاليل مخففة
7-اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
8-يتم الترسيب من محاليل حارة
9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : Homo geneous precipitate :

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها .

كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \dashrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \dashrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1-الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2-حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3-تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين . العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى PH 1 في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1. **لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.**
2. **يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من $CaCO_3$ على القطب .**

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

وهي مساوية للوحدات القديمة ملي ($C\ mol_{c}\ kg^{-1}$ soil مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16   4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40   5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .

2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .

3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .

4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .

5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ اذ ان :

$E1$ = الطاقة المكتسبة

$E2$ = الطاقة المفقودة

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .

وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1- غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية

2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .

3- او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \text{----}\rightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

Reeve 1955 and Presley 1975 و وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

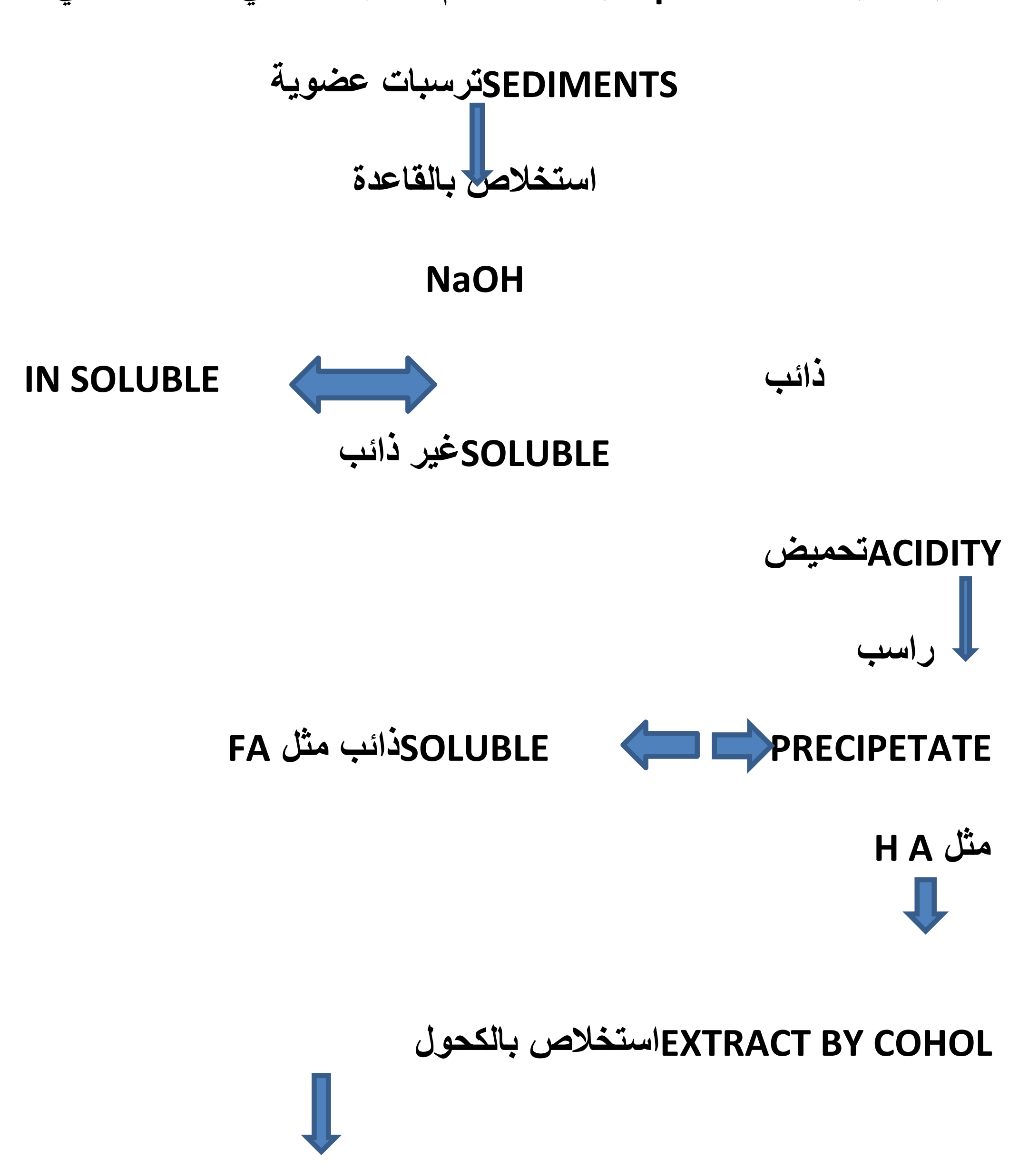
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

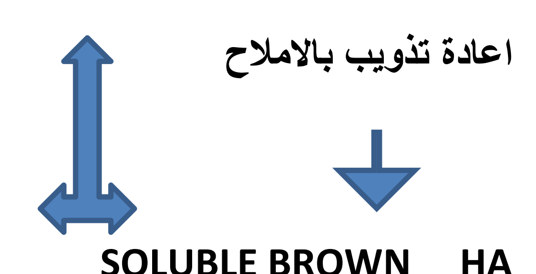
تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :



اعادة تذويب بالاملاح



ذائب HYMATO



PRECIPETATE GRAY

SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .
2- ليس لها وزن جزيئي محدد .
3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .
4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .
5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق
2- حامضية
3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف
4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)
5- محبة للماء hydrophilic
6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- **Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .**
2- **Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .**
3- **Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .**
4- **Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .**
5- **Electron microscopy , electron diffraction analysis**
6- **Viscosity measurements .**
7- **Surface tension measurement .**
8- **Molecular weight measurement .**
9- **Electro matric titration .**
10- **X-RAY analysis .**

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط
القاعدي	
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل 4- كاربون اكثر

5- نيتروجين اقل 5- نيتروجين اكثر

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر 7- اقل

8- هيدروجين اكثر 8 – اقل

9- E4/E6 اعلى 9- اقل

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام 0.1 HCl ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^{0} .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- **جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .**
3- **جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .**
4- **جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .**
5- **جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .**
6- **جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية**

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي . Normal deviation

تقدير المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احيانا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة H_2O_2 30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب COD / Chemical Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^{3}من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	0,94
4	0,74
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
& ما لا نهاية	0,00

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^{o} وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف	الهضم الرطب

1 – طريقة بسيطة ورخيصة **طريقة صعبة ومكلفة**

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) **وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)**

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير **لا توجد هذه الاخطاء**

4 – الوقت 2 – 4 ساعة **الوقت نصف الى ساعة**

5 – يتطلب حرارة عالية **حرارة اقل**

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير **لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص**

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : **Principles of volumetric analysis**

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية **Stoichiometric Compound** معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية **Side Reactions** فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية اولية . Standardized

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز H4Y. .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : Steps of gravimetric analysis

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1-حجم المحلول خلال عملية الترسيب

2-مدى تركيز المادة المختبرة

3-تركيز ووجود المكونات الاخرى

4-درجة الحرارة

5- P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب

6-الترسيب من محاليل مخففة

7-اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد

8-يتم الترسيب من محاليل حارة

9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : **Homo geneous precipitate :**

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها .

كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \dashrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \dashrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1-الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2-حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3-تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين . العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى 1 PH في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1. **لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.**
2. **يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من CaCO3 على القطب .**

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

وهي مساوية للوحدات القديمة ملي ($C\ mol_c\ kg^{-1}$ soil

مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16 4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40 5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .

2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .

3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .

4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .

5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ **اذ ان :**

$E1$ = **الطاقة المكتسبة**

$E2$ = **الطاقة المفقودة**

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .
وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1- غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية

2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .

3- او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتـي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \dashrightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

1955 and Reeve و 1975 Presley وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

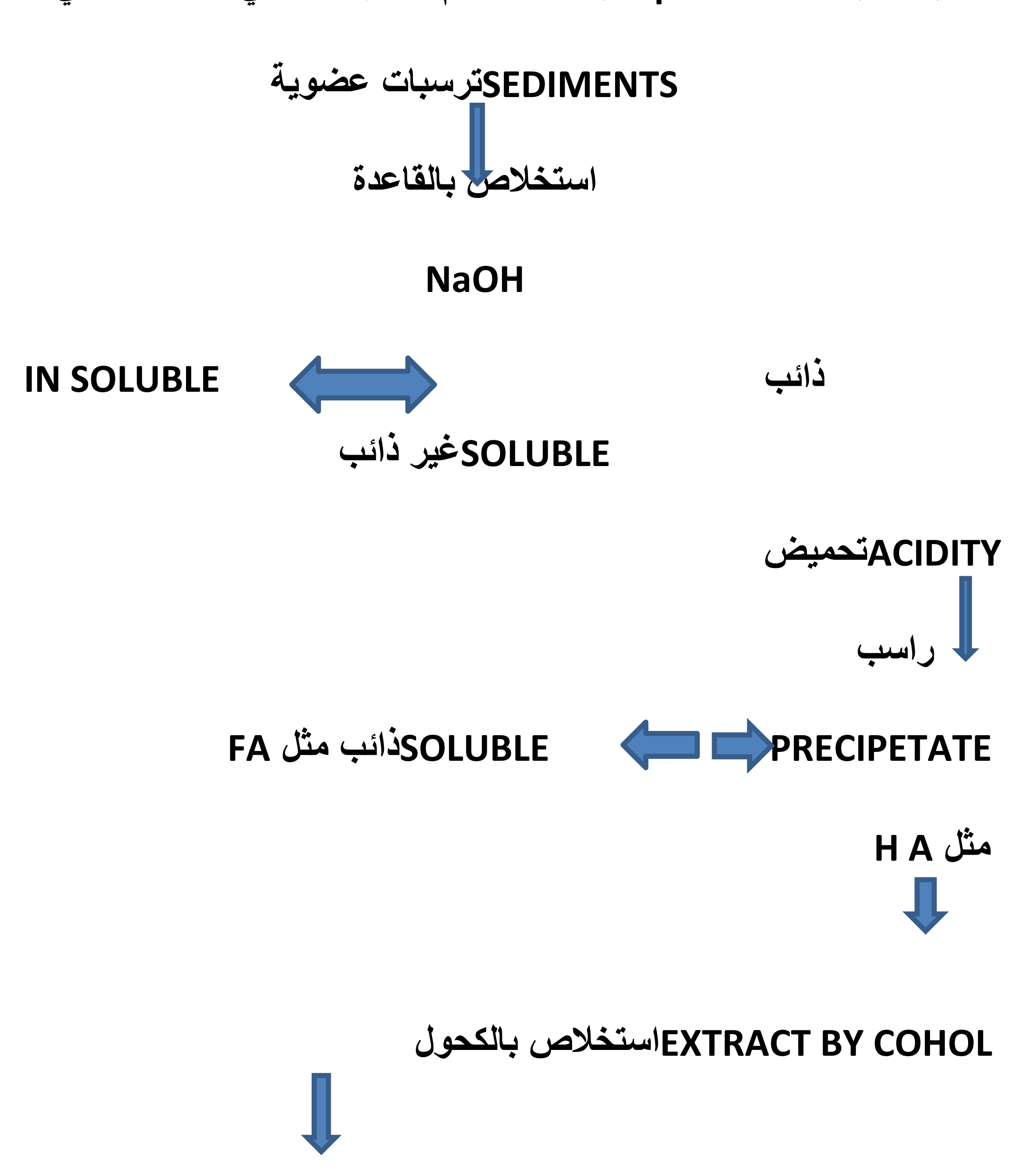
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

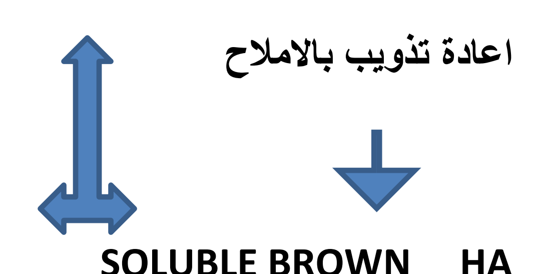
تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :



اعادة تذويب بالاملاح



ذائب HYMATO



PRECIPETATE GRAY SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .
2- Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .
3- Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .
4- Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .
5- Electron microscopy , electron diffraction analysis
6- Viscosity measurements .
7- Surface tension measurement .
8- Molecular weight measurement .
9- Electro matric titration .
10- X-RAY analysis .

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل **4- كاربون اكثر**

5- نيتروجين اقل **5- نيتروجين اكثر**

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر **7- اقل**

8- هيدروجين اكثر **8 – اقل**

9- E4/E6 اعلى **9- اقل**

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام HCl 0.1 ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^{0} .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .

3- جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .

4- جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .

5- جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .

6- جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة **Blank** بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : **Indeterminate errors** غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي **Normal deviation** .

تقدير المادة العضوية في التربة : **Organic matter determination in soil :**

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احياننا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة 30% H_2O_2 تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO_2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب COD / Chemical Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^3 من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	0,94
4	0,74
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
& ما لا نهاية	0,00

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^{o} وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف **الهضم الرطب**

1 – طريقة بسيطة ورخيصة طريقة صعبة ومكلفة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير لا توجد هذه الاخطاء

4 – الوقت 2 – 4 ساعة الوقت نصف الى ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية حرارة اقل

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية اولية . Standardized

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز H4Y. .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : Steps of gravimetric analysis

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1- حجم المحلول خلال عملية الترسيب
2- مدى تركيز المادة المختبرة
3- تركيز ووجود المكونات الاخرى
4- درجة الحرارة
5- P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
6- الترسيب من محاليل مخففة
7- اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
8- يتم الترسيب من محاليل حارة
9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : **Homo geneous precipitate :**

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها .

كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1. **الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .**
2. **حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .**
3. **تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .**

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين . العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى PH 1 في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1- لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.
2- يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من CaCO3 على القطب .

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

($C\ mol_c\ kg^{-1}$ soil) وهي مساوية للوحدات القديمة ملي مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16 4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40 5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .

2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .

3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .

4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .

5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ اذ ان :

$E1$ = الطاقة المكتسبة

$E2$ = الطاقة المفقودة

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .
3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .
4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .
وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1- غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية
2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .
3- او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \dashrightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) .

هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

1955 and Reeve و 1975 Presley وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

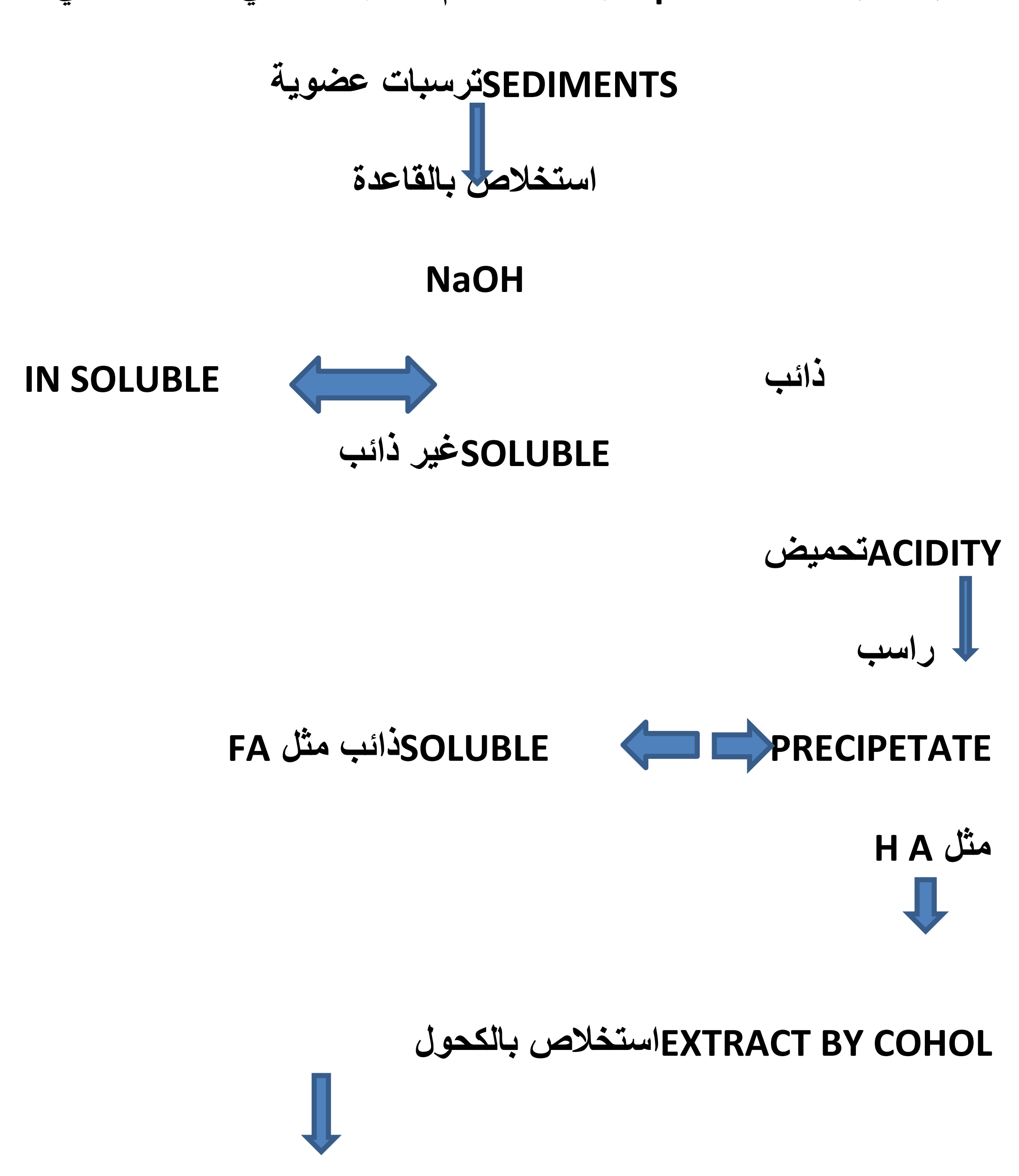
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

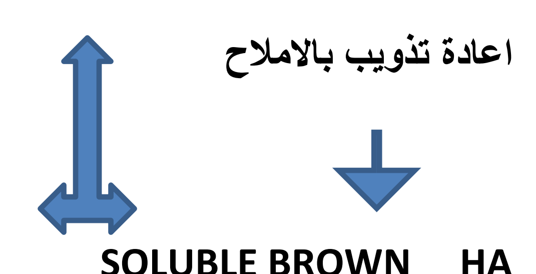
تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :



اعادة تذويب بالاملاح





ذائب HYMATO

PRECIPETATE GRAY

SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .
2- Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .
3- Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .
4- Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .
5- Electron microscopy , electron diffraction analysis
6- Viscosity measurements .
7- Surface tension measurement .
8- Molecular weight measurement .
9- Electro matric titration .
10- X-RAY analysis .

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل 4- كاربون اكثر

5- نيتروجين اقل 5- نيتروجين اكثر

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر 7- اقل

8- هيدروجين اكثر 8 – اقل

9- E4/E6 اعلى 9- اقل

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام HCl 0.1 ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^{0} .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .

3- جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .

4- جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .

5- جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .

6- جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي Normal deviation .

تقدير المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احيانا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة H_2O_2 30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation : by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب Chemical / COD Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^3 من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	**0,94**
4	**0,74**
5	**0,64**
6	**0,56**
7	**0,51**
8	**0,47**
9	**0,44**
10	**0,41**
& ما لا نهاية	**0,00**

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^o وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف الهضم الرطب

1 – طريقة بسيطة ورخيصة   طريقة صعبة ومكلفة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة)   وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير   لا توجد هذه الاخطاء

4 – الوقت 2 – 4 ساعة   الوقت نصف الى ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية   حرارة اقل

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير   **لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص**

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن Standardized مع مادة قياسية اولية .

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز H4Y. .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : Steps of gravimetric analysis

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1-حجم المحلول خلال عملية الترسيب
2-مدى تركيز المادة المختبرة
3-تركيز ووجود المكونات الاخرى
4-درجة الحرارة
5-P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
6-الترسيب من محاليل مخففة
7-اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
8-يتم الترسيب من محاليل حارة
9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي An hydrous ferric Oxide . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : Homo geneous precipitate :

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي Hydrous iron Oxide و اوكسيد الالمنيوم وغيرها . كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1-الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2-حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3-تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين . العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------ الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى PH 1 في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1. **لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.**
2. **يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من CaCO3 على القطب .**

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان p H = Log 1 / (H)

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

وهي مساوية للوحدات القديمة ملي ($C\ mol_c\ kg^{-1}$ soil مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16 4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40 5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .

2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .

3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .

4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .

5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ **اذ ان :**

$E1$ = **الطاقة المكتسبة**

$E2$ = **الطاقة المفقودة**

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .
وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1- غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية
2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .
3- او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \text{----}\rightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

Reeve 1955 and Presley و 1975 وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

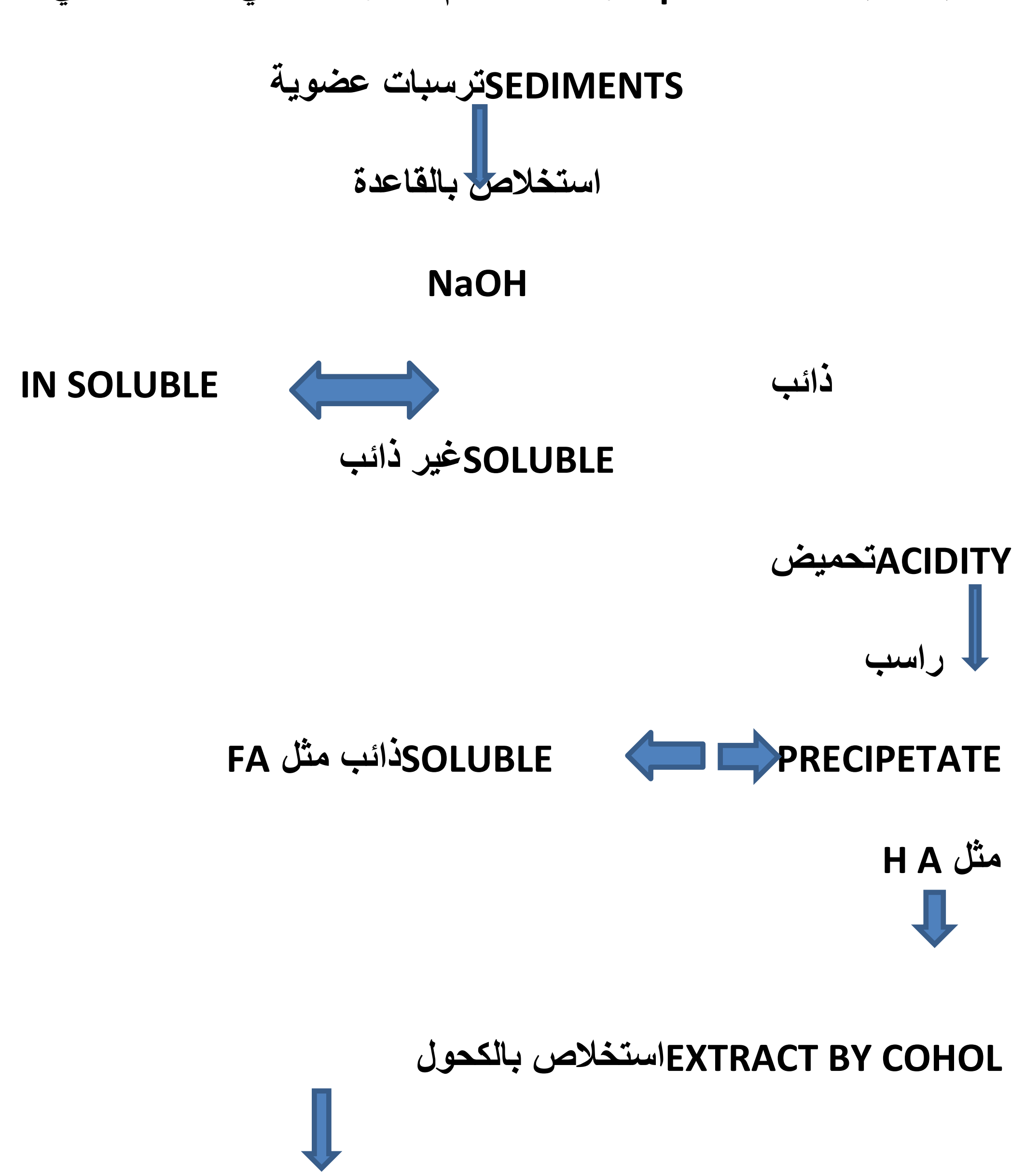
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

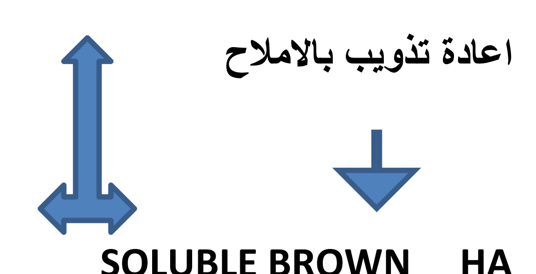
يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :







PRECIPETATE GRAY SOLUBLE BROWN HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .
2- Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .
3- Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .
4- Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .
5- Electron microscopy , electron diffraction analysis
6- Viscosity measurements .
7- Surface tension measurement .
8- Molecular weight measurement .
9- Electro matric titration .
10- X-RAY analysis .

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل 4- كاربون اكثر

5- نيتروجين اقل 5- نيتروجين اكثر

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر 7- اقل

8- هيدروجين اكثر 8 – اقل

9- E4/E6 اعلى 9- اقل

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام HCl 0.1 ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^{0} .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .

تحليل تربة وماء ونبات نظري (م 1)

المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهتم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل .وتقسم طرق التحليل الى :

1 – طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة المحللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتتابعة والتي تشمل ما يلي:

أ : خطة التحليل :Plane of analysis

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الاتية :

1 – ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 – ماهي التحليلات الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 – أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيدة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولسن الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدي (اكثر من pH 7) بينما طريقة براي تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي (اقل من pH 7) .وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة وخبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

طرائق اخذ العينة الترابية :

الهدف الاساسي من تحليل عينات التربة الوصول الى ادارة التربة بالشكل الامثل من ناحية التسميد والاستصلاح والري وتحديد بعض المشاكل وايجاد الحلول المناسبة لها مثل الملوحة ونقص العناصر والمادة العضوية . وتحديد الكميات الكافية من الكلس لاستصلاح الترب الحامضية

او الجبس لاستصلاح الترب القاعدية . نظرا للتباين والاختلاف بين خصائص ومكونات الترب الفيزيائية (مثل التركيب والنسجة والمسامية والنفاذية ---) والكيميائية مثل (درجة التفاعل p H والملوحة EC والكاربون العضوي وكمية الكلس والجبس -----) والجغرافية كميل الاراضي ووجود التضاريس والغابات وغيرها ، فليس هناك طريقة واحدة لجمع عينات التربة لتقدير العناصر الغذائية في جميع الترب .

1- جمع عينات التربة بالطريقة العشوائية . تجمع عينة مركبة من عدة عينات فردية بطريقة عشوائية وتزداد دقة التحليل بزيادة عدد العينات الفردية المخلوطة لتكوين العينة المركبة . ويفضل ان يكون عدد العينات الماخوذة متناسبة مع مساحة الحقل كما في الجدول الاتي :

حجم الحقل بالهكتار	عدد العينات المركبة المقترح جمعها
4- 2	2
10 – 4.5	3
16 – 10.5	4
24 – 16.5	5
32 – 24.5	6
40 – 32.5	7

من مميزات هذة الطريقة غير مكلفة وسريعة الاجراء ولا تحتاج خبرة عالية

2- جمع عينات التربة بالطريقة الشبكية . ويتم جمع عينات التربة بعد تقسيم الحقل الى مربعات متساوية تقريبا واخذ عينات من كل مربع اما بشكل فردي او مجموعة عينات من كل مربع وتزداد الدقة بزيادة العينات الفردية . تحتاج هذة الطريقة الى الخبرة واكثر تكلفة من الاولى وابطأ .

3- جمع عينات التربة بطريقة المنطقة .(عند وجود مشكلة او اختلاف واضح في الحقل مثل نمو النبات او القوام او لون التربة او غير ذلك وكما سياتي لاحقا في جمع عينات التربة من منطقة تتصف بمشكلة خاصة .

4- جمع العينات الجغرافية / الطبوغرافية .اخذ عينات التربة حسب ارتفاع او انخفاض التربة ودرجة الانحدار او الميل والذي يعالج اختلاف صفات التربة باختلاف طبوغرافية الارض . اذ تجمع عينات التربة لكل منطقة متشابهة في الصفات الظاهرية .

5- جمع العينات بالاستناد الى الانتاجية . تستخدم هذة الطريقة خرائط انتاجية المحاصيل والتي تنتج من جمع بيانات مراقبة الانتاجية لتحديد موقع اخذ عينات التربة باستخدام GPS لانتاج خارطة الانتاجية للأرض بعد تقسيم الحقل الى قطاعات في برنامج GIS واخذ متوسط انتاجية كل قطاع . وبجمع خرائط بيانات الانتاجية الموحدة لعدة سنوات والتي تعطي مدلولا بالإنتاجية العالية او المتوسطة او المنخفضة .

6- جمع العينات بالاستشعار عن بعد . تعتمد على تقانات الاستشعار عن بعد اذ تاخذ صور فضائية للمنطقة وتجمع مع معلومات ميدانية

وخرائط رقمية للمنطقة وتعالج هذة المعلومات في برنامج نظم المعلومات الجغرافية GIS .

طرق التحليل : Methods of analysis

تقسم طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة ومعروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية ، وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعيير Calibration لهذه الاجهزة وتتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة المحللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

1 – التحليل الكمي الحجمي: Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسحح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون

كمية المحلول القياسي تكافئ تماما (وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون) المادة المراد تحليلها ، والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها .

3-التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة المحللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

(ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

(ب) الطرق المانو مترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods وهذه تشمل:

(ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

(ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

7- التحليل الكروموتوكرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية ، قياس النشاطات الاشعاعي ، قياس مستوى التناظر المستقرة ....الخ .

اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة :يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الجملة الاتية (The analysis can be no better than the sample) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للتربة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الاتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

2 – تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .

3 – عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .

4 – اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .

5 – عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث.

6 – تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .

7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .

8 – عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .

9 – اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلا جيدا .

10 – عند وجود متغايرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .

11 – استخدام طريقة نموذجية لا خذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلا .

12 – حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (2)

عدد عينات التربة الماخوذة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لا خذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطري لتمثل الهكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة.

او تؤخذ من 5 – 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 -8 هكتار .

معدات اخذ النماذج :

1 – المثقب Auger وهو على نوعين الحلزوني والاسطواني (للترب الرملية) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعماق مختلفة .

2 – الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 – المسحاة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 – اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي : تقسم الى :

1 – التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 – التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error

3 – التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها ، لذلك فان المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعود للسبب الاول .

اخذ عينات التربة من بقعة تتصف بمشكلة خاصة :

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصف بتراكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2متر بين عينة واخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثر من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق متر واحد . اما المساحات الكبيرة تنطبق عليها شروط جمع العينات اعلاه .

معالجة العينات في المختبر :

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليب العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتاثر معنويا بالتجفيف الهوائي لا كن بعض التقديرات تتاثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والجاهز والنترات وغيرها .

2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليبها من زاوية الى الزاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخلص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الجاهز . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعبة طحنها بعد التجفيف .

4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الر طبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكارتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المتقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب .

6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

7- خزن العينات : Storage

خزن العينات التربة لفترات طويلة يودي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاختزال اضافة الى زيادة المنغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لخزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار اليها سابقا ابتداءا من اخذ العينات وحتى خزنها يجب ان يتم التداول بعناية تامة لتقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتمادا على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

1 – النسبة المئوية : Percentage .

2- وحدة الجزء بالمليون Part per million ppm .

3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Meg 100 gm. Soil .

4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .

5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .

6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .

2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ * عدد الملي مكافئات .

3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر * الوزن المكافئ .

مثال : تربة تحتوى 1,5 مليمكافئ من البوتاسيوم المتبادل لكل 100 غم تربة كل مليمكافئ من البوتاسيوم = 39,1 ملليغرام او 0.0391 غرام .

اذن التربة تحوي 1,5 * 0.0391 = 0.059 غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .

النسبة المئوية = 0.059 % .

جزء بالمليون بوتاسيوم متبادل = 0.059 * 10000 = 590 ppm .

ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر

اذن هذه التربة تحوي 2 * 590 = 1180 باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبادل .

PPM *مضروبا في وزن التربة في الهكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهكتار او الدونم .

محاضرة تحليل تربة وماء ونبات نظري م (4)

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تتمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس ،الاوزان الغير معيره ،الادوات الزجاجية الغير معيره ، .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الاذابة و التجفيف غير الكامل للعينة ....الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحيز والاجحاف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة :Errors of method

وهذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ....الخ . ان افضل طريقة

للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيرة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية (اخطاء غير مقصودة او عشوائية) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها المحلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي Normal deviation .

تقدير المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كاربونات وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب – مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal وال graphite والفحم الحجري coal

ج – مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احياننا بالهيومس Humus والهيوميت Humate .

د – مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبيا مقاومة للتحلل .

أ ، ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون الكلي في التربة

ب ، ج ، د ، : يمثل مجموعها الكاربون العضوي في التربة

ج ، د ، : يمثل الكاربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر

في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها :

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق منها :

أ – عن طريق الاكسدة بواسطة H_2O_2

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة 30% H_2O_2 تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبيا سوف لا تؤثر في مكونات التربة الاخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثر دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

ب – الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 350-400 لمدة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. ؟؟؟؟! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصا في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية amorphous

materials .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلسية ؟ من خلال تحرر غاز CO2 من كاربونات الكالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك Oxidation by chromic acid :

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :

$$4Cr^{+6} + 3C \dashrightarrow 4Cr^{+3} + 3C^{+4}$$

ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ – الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبع في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون ووزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكاربونات الموجودة في التربة اذ يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي

من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكاربون المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعيين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحيح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبريتات الحديد وتحسب كمية كبريتات الحديد اللازمة عن طريق التسحيح .

3 – ايون الحديدوز يؤدي الى نتائج عالية للتسحيح بحامض الكروميك لكن الترب المجففة هوائيا لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كميات غير معنوية من مركبات الحديدوز الذائبة وبذلك لا يحصل تداخل في التقدير .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك) وهي طريقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك و حرارة التخفيف بحامض الكبريتيك وهي مبنية على التسخين الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثين بانه ايجابي حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالية كذلك فان التسخين الواطئ يميز بصورة اكبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكاربون العضوي .

تحضير محلول المادة المراد تحليلها :

الغالبية العظمى من التحليل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحليلها . قد يتطلب التحليل تجفيف النموذج كما هو في حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (3)

ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling

1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفرار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد Fe^{+2} ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .

2 – تستخدم البذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .

3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .

4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .

5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل.

6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .

7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء .(ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات) خوفا من ازالتها وفقدانها .

8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والشموع التي تغلف الورقة .

9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL .وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م ^{O} لمدة 48 ساعة .

11 – طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الخزن ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتثبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 – درجة التفاعل pH .

2 – الملوحة (الايصالية الكهربائية) EC .

3 – الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 – تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 – نسبة كاربونات الصوديوم المتبقية RSC .

7 – محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

الاختبارات البيولوجية للمياه :

1-تقدير الاوكسجين المنحل في الماء : Dissolved Oxygen/ DO والذي يدل على نقاوة الماء من المكونات العضوية ويعد مهم جدا للحفاظ على ظروف التهوية في الاحواض المائية ويعد حجر الاساس لاختبار الاوكسجين الحيوي المطلوب BOD .

2-تقدير الاوكسجين الحيوي المطلوب (BOD) Biochemical Oxygen Demand : وهي كمية الاوكسجين اللازمة للنشاط البكتيري اثناء مرحلة الثبات لهدم المادة العضوية القابلة للتحلل في الظروف الهوائية .

ويستخدم هذا التحليل لتحديد درجة تلوث المياه العادمة للمصانع والمناطق السكنية .

3-تقدير الاوكسجين الكيميائي المطلوب Chemical / COD Oxygen Demand : وهي تقدير كمية الاوكسجين اللازمة لا كسدة المادة العضوية الى CO_2 وماء .

جمع عينات الماء : Collection Water Samples .

يجب مراعاة الامور الاتية لجمع عينة ممثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 – حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 – تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصة قبل ملأها منه .

3 – تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتأريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

5 – توضع النماذج في الثلج لتثبيط عمل الاحياء المجهرية .

6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .

7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.

8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .

9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .

10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم^3 من النموذج لمنع ترسيب كاربونات الكالسيوم .

11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية (طين وغرين ورمل) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الاتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الاخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتزة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ (1 و2) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية (ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فاذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكون القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعيير صحة النتائج : تعير صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الاتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة.

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقييم صحة الطريقة المستعملة .

رفض النتائج Rejection of Results :

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار (Q- Test) حيث ترتب قيم التحليل الناتجة

تنازليا وتحسب قيمة (a) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة (W) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة (Q) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة (Q) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فاذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليمكافئ / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم (103 ، 106 ، 107 ، 114) ملي مكافئ . لتر $^{-1}$.

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

عدد المكررات	قيمة Q الجدولية
3	0,94
4	0,74
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
& ما لا نهاية	0,00

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (5)

اذابة العينة : Sample Dissolution

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة (ذائبة و متبادلة ومثبتة وضمن التركيب البلوري ....الخ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما (الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلداهل .

طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك HF . والبر كلوريك $HClO_4$ والفسفوريك H_3PO_4 والكبريتيك H_2SO_4 . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذائبة بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم Na_2O و $K_2S_2O_7$.

تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والمولبدنم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء (Retention) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب

تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطاير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب الفقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاتينية للتقليل من الفقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فانه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار اليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن (Muffle furnace) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد (تكون رغوة على السطح foaming) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات (الرماد

الموجود في الجفن) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من HCL 6 M وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م^o وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامضي النتريك والكبريتيك والتي تعد ثاني اكثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كميات قليلة من حامض الكبريتيك مثلا 5 مل مع كمية اكثر من حامض النتريك 20

– 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية كلداهل . يعمل حامض النتريك على تحطيم معظم المادة العضوية ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى كافي لتحطيم الكميات القليلة المتبقية من المادة العضوية . يتعرض حامض النتريك للتبخر خلال عملية الهضم ويبقى فقط حامض الكبريتيك الذي يتكاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبريتات SO_3 في الدورق . في هذه المرحلة يصبح المحلول حار جدا وعندها يعمل حامض الكبريتيك على اكسدة البقية المتبقية من المادة العضوية وقد يحصل في هذه المرحلة تفحم في الدورق في حالة وجود كمية كبيرة من المادة العضوية او مواد عضوية عالية المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف كمية اضافية من حامض النتريك وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون المحلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشديد وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اكثر كفاءة في اكسدة المادة العضوية يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والبركلوريك والنتريك وبنسبة حجمية

حوالي 1 : 1 : 3 على التوالي . تقريبا 10 مل من هذا المحلول تكفي لهضم 10 مل من المادة العضوية الطازجة . يعد حامض البركلوريك مادة فعالة وكفوءة في اكسدة ما يتبقى من المادة العضوية عندما يسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العينة لحين غليان حامض النتريك وتبخره . يلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البركلوريك والتي تكون اقل كثافة من ابخرة SO_3 ولكنها تملئ الدورق بسرعة اكبر . ان حامض البركلوريك يغلي حين ظهور ابخرة من SO_3 والتي تشير الى تبخر جميع حامض البركلوريك . هنالك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هنالك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدنم . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية

الهضم تتم بعدة ثواني وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يستعمل احيانا مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبلت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، antimony والكروم ، المولبدنيوم ، السترونيوم ، والحديد . استعمال حامض الكبريتيك غالبا ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الارماد الجاف الهضم الرطب

1 – طريقة بسيطة ورخيصة طريقة صعبة ومكلفة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة (مواد كيميائية قليلة) وجود اخطاء موجبة(مواد كثيرة)

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير لا توجد هذه الاخطاء

4 – الوقت 2 – 4 ساعة الوقت نصف الى ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية حرارة اقل

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطاير لا يستعمل الكبريتيك في تقدير الرصاص

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (6)

مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض

الصفات الكهربائية ((مثلا ال Eh او PH او Ec)) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل

عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن Standardized مع مادة قياسية اولية .

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 -0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة

2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه)

3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .

4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .

5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل (اي اقصى اليمين) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف (كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فثالين Phenol Phthalin ......الخ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل (PH) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخلبيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل

المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والاخر بالعكس .

التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة (مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1* يطلق عليها بالطرق الكهربائية (Ec ، PH ، En) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالي .... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من Ag^+ تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (In^-) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من Cl^- والامتزاز للطبقة الاولى هي Cl^- هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى Ag^+ . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن (جهاز ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و$AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد ..الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخلبية Chelating agent التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز .H4Y .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز H_3ln يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من Mg^{2+} اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر ، فأن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (7)

مراحل التحليل الوزني : Steps of gravimetric analysis

تتطلب عملية تحضير العينة بعض الاجراءات الاولية للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة ذوبان واطئة للراسب وبنفس الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

1-حجم المحلول خلال عملية الترسيب
2-مدى تركيز المادة المختبرة
3-تركيز ووجود المكونات الاخرى
4-درجة الحرارة
5-P H المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
6-الترسيب من محاليل مخففة
7-اضافة المحاليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
8-يتم الترسيب من محاليل حارة
9- المحافظة على مستوى كمي للترسيب في مستوى واطئ من P H .

هضم او انضاج الراسب Digestion of Precipitate :

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطوح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام (المحلول الذي ترسبت منه البلورات) فان البلورات الكبيرة تاخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تاخذ بالتضائل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

1-نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة

2-اخفاء العيوب البلورية المتكونة

3-تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته

4-تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلـــــــــــي وهي :

1-الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التنقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعد في هذا المجال .

2-الامتزاز على السطح Surface adsorption :

الامتزاز السطحي للشوائب (على سطح الراسب الخارجي) يتم ازالته بالغسل او الازاحة بايونات تكون عرضة للتطاير .

3-الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :

في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تتكون ببطيء وتترسب مع محاليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح . الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي

عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محاليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير ، كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1-تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2-ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتريك المخفف يستعمل لغسل كلوريد الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م ^{o} .

تجفيف او حرق الراسب : Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والايونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م ^{o} . وممكن ايضا الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثر مناسبة للوزن مثل تسخين $Fe_2O_3.XH_2O$

وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي **An hydrous ferric Oxide** . وعند اشعال الراسب في بوادق البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولا بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجيا .

الترسيب المتجانس : **Homo geneous precipitate :**

ان انسب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محاليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعية في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي **Hydrous iron Oxide** و اوكسيد الالمنيوم وغيرها .

كاشف المادة المرسبة يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الاتية :

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة (اقل قليلا) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الاتية :

$$HSO_3NH_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + SO_4^{-2} + NH_4^+$$

وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتريك من خلال التفاعل الاتي :

$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + N_2O + H_2O$$

من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1-الاكاسيد المتادرتة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكثافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2-حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3-تتميز الرواسب بسهولة ترسيبها .

4-انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترسبات المرافقة CO PRECIPITATE .

5-الحصول على رواسب نقية .

الطرائق الكهربائية :

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين (القطبين) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1-اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2-اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في المحلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة

في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين . العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التاثيرات الكيميائية عليها .

3-الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ------------- الخ .

4-اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب المحلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis :

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكترودات (الاقطاب) المناسبة مغمورة في المحلول المراد تحليله . ويتالف الجهاز المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترودين معلوما وثابتا وغير

حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا ومضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب P H الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباينة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس p H التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالمواد المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من P H وهي طريقة سريعة ومعول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في المحلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكتروليت (Ag /Agcl/cl) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض HCL وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي (المرجع) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي :محلول الكتروليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل KCL في قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقريبا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتركب القطب الزجاجي من :

1-قطب مقارنة داخلي من الفضة AgCl او كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2

2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم (تحدد حساسيتها) .

3-يوجد داخل البصلة حامض HCL بتركيز 0.1 مولاري .

4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 – 0.03 ملم .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (8)

تاثير المحتوى الرطوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطوبي كانت القراءة اعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 – 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى PH 1 في الترب القاعدية او المتعادلة.

الحفاظ على الاجهزة :

التفاصيل الخاصة بالاجهزة الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزة .

طرق المحافظة على الاجهزة وضبط قراءة الاجهزة :

1-لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثر من 9 PH.
2-يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . واذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من HCL لازالة الطبقة المترسبة احيانا من $CaCO_3$ على القطب .

3-يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .

4-يعير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و9 PH فاذا كانت استجابته سريعة للقراءة فانه جاهز للقياس واذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

5-يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 – 15 عينة .

6-يجب تقليل فرق جهد التماس L JP (LIQUID JUNCTION POTENTIAL) الناتج من اختلاف تركيب المحلول القياسي مع المحلول المراد قياسه اي يجب ان يعير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .

7-يتم التعيير بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .

8-الدقة في تحضير المحلول القياسي المستعمل .

9-تتم القراءة في المستخلصات المائية للتربة بدون فصل التربة عن الراشح . وعادة ما تقاس درجة تفاعل التربة في معلق نسبة التربة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريبي . الزبيدي (1977) .

اهمية تقدير p H التربة :

تقدير درجة تفاعل التربة p H تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في التربة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفرار للاوراق وهذا الاصفرار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان p H التربة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا (ذائب) تحت درجة تفاعل المنخفضة (الحامضية) . اما اذا كان P H 8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز (غير ذائب) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان P H يماثل بالاهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كلا من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كصفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم التربة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات الهيدروكسيل اما ترب المناطق

الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من P H لترب العالم تتراوح بين 4 – 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25 م o تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من H^+ و OH^- يكون متساوي :

وبما ان $p H = Log 1 / (H)$

اذ ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالاتي :

$$P H = Log 1 / 0.0000001 = Log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بالملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . وحاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالسنتي مول شحنة لكل كغم من التربة (

وهي مساوية للوحدات القديمة ملي ($C\ mol_c\ kg^{-1}$ soil
مكافئ / 100 غم تربة (meq L 100 gm soil) .
لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذ يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .
مثال : وجدت لديك الكميات الاتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فماهي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟ .

الايون	الوزن غم / 100غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
Ca^{+2}	0.120	20 = 2/40	6
Mg^{+2}	0.012	12 = 2 /24	1
Na^{+1}	0.046	23 = 1 /23	2

H^{+1}	0.001	1 = 1 /1	1
Al^{+3}	0.009	9 = 3/27	1
K^{+1}	0.078	39 =1 /39	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 و المغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .

السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ * 1000 .

مثلا لكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة = 0.120 / 20 * 1000 = 6 ملي مكافئ / 100 غم تربة . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم$^{-1}$ تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتدبلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني p H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريلونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متدبلة . فما هي قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريلونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتدبلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC) للتربة = CEC لطين المونتموريلونايت * نسبته + CEC لطين الكلورايت * نسبته + CEC للمادة العضوية * نسبتها

CEC للتربة = (100* 15 + 40 * 10 + 300 * 3) * 0.01 = 28 مليمكافئ / 100 غم تربة .

او 100 * 0.15 + 40 * 0.1 + 300 * 0.03= 28 مليمكافئ / 100 غم تربة . والجدول الاتي يبين القابلية على مسك الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة p H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC

1-كاؤولينايت 2 – 16 4- المادة العضوية المتدبلة 100-300

2-الايت 20 - 40 5 – الفيرمكيولايت 100- 150

3 – مونتموريلونايت 60- 100 (يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى).

الاجهزة المستعملة لقياس امتصاص الاشعة :

تتكون الاجهزة المستعملة لهذا الغرض من خمسة مكونات اساسية هي :

1-مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغاير بالشدة .

2-جهاز متحكم بالاشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .

3-حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .

4-كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها (عادة اشارة كهربائية) .

5-كاشف للاشارة .

التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر المحلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثارة بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره t وتردد معين مقداره v ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الاتية :

$E1 - E2 = tv$ اذ ان :

$E1$ = الطاقة المكتسبة

$E2$ = الطاقة المفقودة

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في المحلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{o} + E1 = Na^{*}$$

ان هذه الحالة المثارة غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الاتية :

$$Na^{*} \text{-----}\rightarrow E2 + Na^{0}$$

ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في المحلول . ويتكون الجهاز من :

1-موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 – 3050 م ^{o} .

2-مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3-خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4-جهاز لقياس التيار الكهربائي (كلفانوميتر) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

تحليل تربة وماء ونبات نظري م (9)

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعريض مجموعة من الذرات غير المتهيجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهيجة من نفس العنصر (نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهيجت ذراته). ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب (تكون درجة الحرارة واطئة) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهيج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قياسه ثم تقاس قدرته بواسطة كاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح كاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك والحديد ...... الخ ويتالف المصباح من غلاف زجاجي بشكل كاثود اسطواني مجوف (قطب موجب) ويحوي على سلك يمثل الانود (

القطب السالب) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ويحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سيؤدي الى تهيج العنصر في الكاثود وابعاث الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ .

ونظرا لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري (مطياف

اللهب) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لايتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيرا .

تقدير الكلس $CaCO_3$ في التربة :

تنتشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وتراكم الكلس في التربة .
وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلبا على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % . وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

1-غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية
2- او تسحيح ما تبقى من الحامض .
3-او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .

4-او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .

5-او التحليل الكروموتوكرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكاربونات وفق الاتي:

$$N\text{-}CO_3 + 2HCl \dashrightarrow XCl_2 + H_2O + CO_2$$

ومن هذه الطرق :

1 – طريقة المعايرة Titratimeterically :

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحيح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قياسية (معلومة التركيز) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلح للتحليلات الروتينية وباعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

1-احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .

2-استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحيح مع القاعدة القياسية .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكاربونات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتينية ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية الميزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او – 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك اما في حالة استعمال حامض الكبريتيك

فتضاف مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .

4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروليك ومن ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر ودرجة حرارته وضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

5 – طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة وضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin

1955 and Reeve و 1975 Presley وباحثين اخر .

وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كاربونات الكالسيوم النقية .

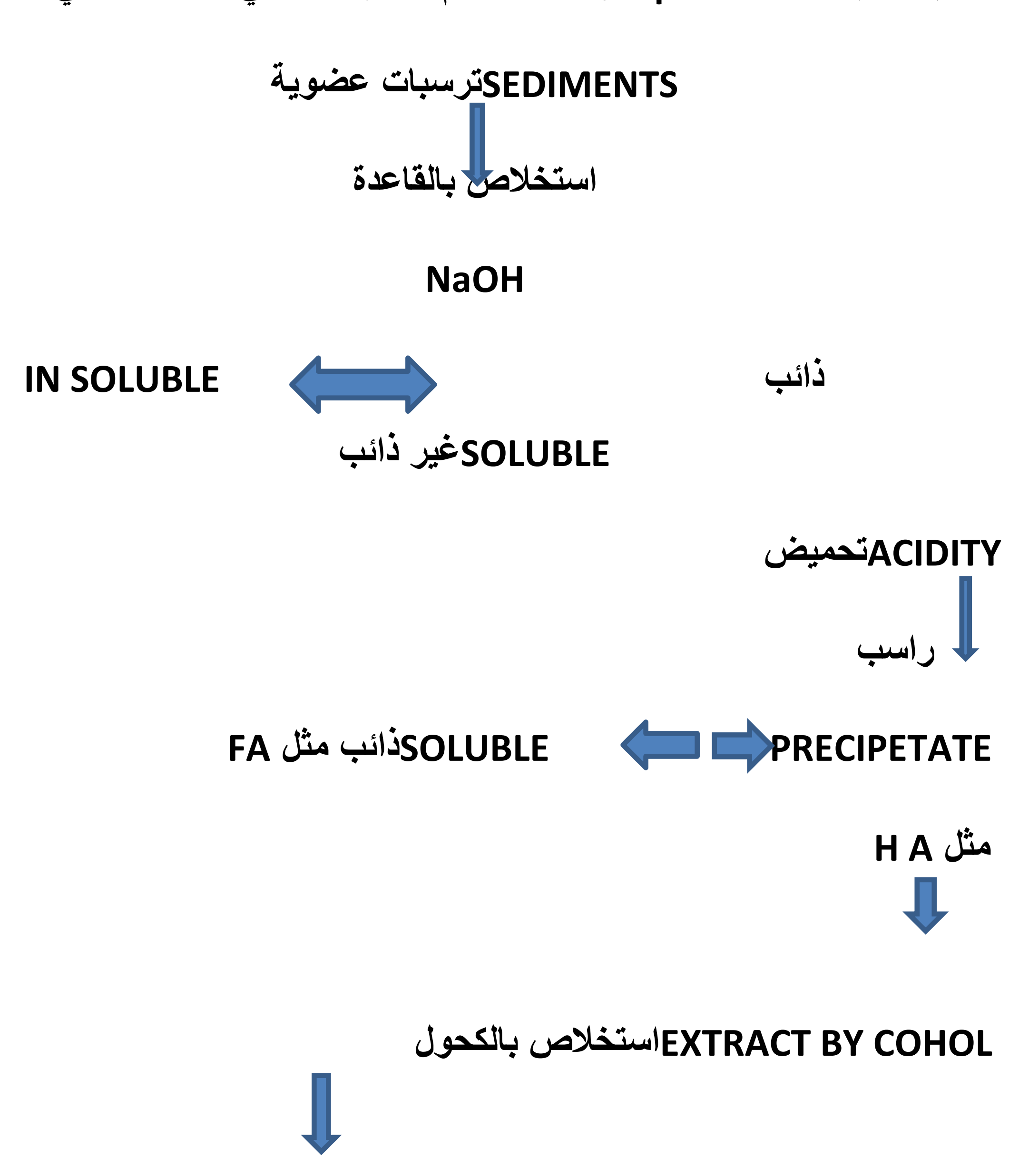
6 – طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .

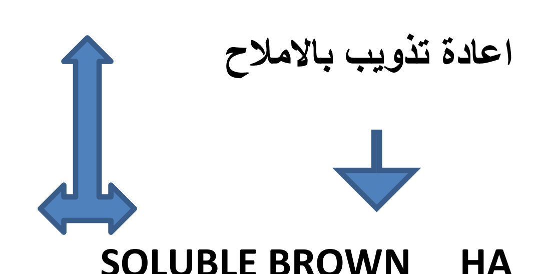
تحليل تربة وماء ونبات نظري م (10)

تنقية وتجزئة المواد الدبالية :

الطريقة التقليدية لتجزئة المواد الدبالية هي استخدام مبدأ اختلاف ذوبانيتها في محاليل مائية باختلاف p H التربة باستخدام الكحول كما في المخطط الاتي :



اعادة تذويب بالاملاح



ذائب HYMATO



PRECIPETATE GRAY　　　SOLUBLE BROWN　HA

HAراسب رمادي

ذائب بني اللون

صفات المواد الدبالية العامة :

1- ليس لها صفات كيميائية وفيزيائية محددة .

2- ليس لها وزن جزيئي محدد .

3- ليس لها نقطة ذوبان واضحة .

4- ليس لها دليل انعكاسي واضح .

5- ليس لها طيف ضوئي محدد .

لكنها عموما تتصف بما ياتي :

1- لونها غامق

2- حامضية

3- اوزان جزيئية عالية تصل الى مئات الالاف

4- تسود فيها المركبات الاروماتيكية (الحلقية)

5- محبة للماء hydrophilic

6- تركيب عنصري غير واضح

بصورة عامة الهيوميك اسيد ذائب بالقاعدة مترسب بالحامض

الفولفيك اسيد ذائب في الحامض والقاعدة

الهيومين لا يذوب في الحامض ولا القاعدة (يبقى راسب) .

طرق تحليل المواد الدبالية :

تقسم طرق التحليل الى قسمين رئيسيين :

أ : طرق يجري فيها تحطيم المواد الدبالية Digestion

ب : طرق بدون تحطيم للمواد الدبالية Non digestion

النوع (ب) يشمل :

1- Spectrophotometry in the UV and visible , spectrophoto fluorometry .
2- Infrared (IR) SPECTROPHOTOMETRY .
3- Nuclear magnetic Resonance (NMR) SPECROMETRY .
4- Electron spin resonance (ESR) SPECTROMETRY , x ray analysis .
5- Electron microscopy , electron diffraction analysis
6- Viscosity measurements .
7- Surface tension measurement .
8- Molecular weight measurement .
9- Electro matric titration .
10- X-RAY analysis .

11- Electron-diffraction analysis .

اما الطرق التي يتم فيها تحطيم المواد الدبالية فهي :

1- Oxidation

2- Reduction

3- Hydrolysis

4- Thermal degradation

5- Radio chemical degradation

6- Biological degradation

اهم فوائد المادة العضوية للتربة :

أ : الفوائد الفيزيائية للتربة : وتشمل :

1- Bulk density تحسين الكثافة الظاهرية .

2- تعمق الجذور Rooting depth

3- تحسين مسامية التربة ونفاذيتها للماء .

4- Water holding capacity تحسين قابلية مسك الماء

5- ثباتية تجمعات التربة . Aggregate stability

ب : الفوائد الكيميائية للتربة :

1- خفض p H التربة

2- تحسين ملوحة التربة

3- تحسين السعة التبادلية الكاتيونية

4- تحسين محتوى المادة العضوية

5- تحسين محتوى النتروجين الممعدن

6- تحسين محتوى العناصر الكبرى والصغرى

ج : الفوائد الحيوية للتربة :

1- زيادة الكتلة الحيوية الميكروبية

2- زيادة الكتلة الحيوية للنتروجين والكاربون

3- زيادة اعداد ديدان الارض

4- زيادة الانزيمات

5- قمع او كبت الامراض (صحة التربة).

اهم الفوارق بين هيوميك و فولفيك اسيد

الفولفيك اسيد	الهيوميك اسيد
1- يذوب في مدى واسع من p H	1- يذوب في الوسط القاعدي
2- وزنه الجزيئي اقل	2- وزنه الجزيئي اعلى
3- يحتوي اوكسجين اكثر	3- اوكسجين اقل

4- كاربون اقل **4- كاربون اكثر**

5- نيتروجين اقل **5- نيتروجين اكثر**

6- مجاميع فعالة (O H , COOH) اكثر6- اقل

7- كبريت اكثر **7- اقل**

8- هيدروجين اكثر **8 – اقل**

9- E4/E6 اعلى **9- اقل**

E4/E6 : هي تعبر عن صفة الضوء المار باطوال موجية معينة .

قياس الوزن الجزيئي للاحماض العضوية :

يقاس الوزن الجزيئي باحد الطرق الاتية :

1- Number Average molecular weight : ويستخدم فيها الضغط الازموزي والانتشار و Cryoscopic وطريقة التقطير الحراري .

2- Weight average molecular weight : وتشمل قياس اللزوجة و Gel Filtration .

3- طريقة قياس قيمة Z ويستخدم الترسيب للحصول على قيمها ،

ويختلف النوع الواحد في قياسات الوزن الجزيئي بسبب :

أ: اختلاف الاصل ب : طريقة الاستخلاص ج: درجة التنقية .

طرق استخلاص المواد الدبالية :

1- NaOH مخفف مع غطاء من النتروجين .

2- NaF بتركيز 0.50 % .

3- املاح متعادلة لاحماض عضوية ومعدنية مثل املاح

البايروفوسفات 0.1 مولاري وعند P H = 7 .

4- الرزن (ماد مخلبية عالية الامتزاز) .

5- مذيبات عضوية مثل اسيتيل واسيتون .

6- خليط اسيتون وحامض HCl وماء .

7- استخدام HCl 0.1 ع وكذلك 6 ع عند حرارة 90^{0} .

8- استخدام بايروفوسفات الصوديوم 0.1 مولاري .

9- خليط بنزين وميثانول .

10- خليط كلوروفورم وميثانول 1:5 .